

DOCKET NO.: 264636US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Stipan KATUSIC, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07247

INTERNATIONAL FILING DATE: July 7, 2003

FOR: DOPED ZINC OXIDE POWDER, PROCESS FOR ITS PREPARATION, AND ITS USE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 35 758.7	05 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07247. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



10/522778

Res'd PCT/PTO 01 FEB 2005

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 35 758.7

REC'D 08 AUG 2003

Anmeldetag:

05. August 2002

WIPO

PCT

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Dotiertes Zinkoxidpulver, Verfahren zu
seiner Herstellung und Verwendung

IPC:

C 01 G, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
02/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Dotiertes Zinkoxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft ein dotiertes Zinkoxidpulver, dessen
5 Herstellung und Verwendung.

Elektrisch leitfähige Materialien werden für zahlreiche
Anwendungen, wie zum Beispiel in Kunststoffen, Lacken,
Beschichtungen oder Fasern, benötigt. Neben der
elektrischen Leitfähigkeit ist in vielen Fällen auch eine
10 weitgehende Transparenz dieser Materialien, zum Beispiel
bei hellen oder farbigen Beschichtungen, erwünscht.

Beispiele für leitfähige Materialien stellen die mit den
Oxiden der Metalle der dritten oder vierten Hauptgruppe
dotierte Zinkoxide dar.

15 Es ist bekannt dotierte Zinkoxide durch Mischfällung aus
einer Lösung eines Alkalizinkates und einem Dotierstoff
mittels einer Säure bereitzustellen (EP-A-404087, EP-A-
405364).

Weiterhin ist es bekannt, dotierte Zinkoxide durch
20 Oxidation eines Dampfgemisches aus Zinkpulver und einem
Dotierstoff in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre
bereitzustellen.

EP-A-598284 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
dotiertem Zinkoxid durch Oxidation von Zinkdampf in
25 Gegenwart von Dotierstoffen, die aus der Gruppe der
Chloride und Bromide von Aluminium, Gallium, Indium, Zinn,
Germanium oder Silicium ausgewählt sind. Dabei sind die
Dotierstoffe so eingeschränkt, dass sie frei von
Sauerstoffatomen sein müssen, und ihre Siedepunkte nicht
30 höher als der des Zinks sein dürfen.

Bei den bekannten Herstellverfahren resultieren gewöhnlich
nadelförmige oder dreidimensional verzweigte, nadelförmige
Partikel mit Größen im Mikrometer-Bereich. Diese können
hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit Vorteile

gegenüber sphärischen Partikeln aufweisen. Nachteilig ist jedoch deren schlechtes Sinterverhalten und deren schlechte Dispergierbarkeit.

5 Bekannte sphärische, dotierte Zinkoxidpartikel werden durch Kalzinieren von Zinkoxidpulver und Galliumoxid in Gegenwart von Kohlenstoff in einer reduzierenden Atmosphäre erhalten (JP58-145620).

10 Ähnliche Verfahren werden in JP59-097531, JP58-145620 und US3538022 beschrieben. Der Nachteil der nach diesen bekannten Verfahren hergestellten sphärischen Partikel liegt, im Vergleich mit den nadelförmigen Partikeln, oft in deren geringerer Leitfähigkeit und geringer Transparenz.

Aufgabe der Erfindung ist es ein elektrisch leitfähiges dotiertes Zinkoxidpulver mit hoher Transparenz
15 herzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein pyrogen hergestelltes, dotiertes Zinkoxidpulver, wobei die Dotierkomponente mindestens ein Oxid aus der Gruppe umfassend Aluminium,
20 Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Silicium umfasst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das dotierte Zinkoxidpulver es in Form von Aggregaten mit einem mittleren maximalen Durchmesser von 30 bis 400 nm vorliegt und die Dotierkomponente einen Anteil von 0,005 bis 15
25 Gew.-% aufweist.

Unter pyrogen ist die Bildung von dotiertem Zinkoxid durch Flammenoxidation und Flammenhydrolyse zu verstehen. Unter Flammenoxidation ist gemäß Erfindung die Oxidation von Zink zu Zinkoxid in der Gasphase in einer Flamme, erzeugt durch
30 die Reaktion von einem Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, und Sauerstoff, zu verstehen. Unter Flammenhydrolyse ist gemäß Erfindung die Hydrolyse und nachfolgende Oxidation der Dotierstoffe in der selben Flamme zu verstehen.

Dabei werden zunächst hochdisperse, nicht poröse
35 Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf

zu Aggregaten zusammenwachsen und diese sich weiter zu Agglomeraten zusammenlagern können.

Unter Dotierkomponente sind ein oder mehrere Oxide der oben genannten Metalle zu verstehen, wie sie im
5 erfindungsgemäßen Pulver vorliegen. Unter Dotierstoff ist eine Substanz zu verstehen, die als Metallkomponente ein oben genanntes Metall trägt, und die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers in das Oxid überführt wird. Der Gehalt der Dotierkomponente im erfindungsgemäßen
10 Zinkoxidpulver bezieht sich auf das jeweilige Oxid.

Unter den Primärpartikeln sind die kleinsten, offensichtlich nicht weiter zerlegbaren Partikel in hochauflösenden TEM-Bildern zu verstehen. Mehrere
15 Primärpartikel können sich an ihren Kontaktstellen zu Aggregaten zusammenlagern. Diese Aggregate sind durch Dispergiervorrichtungen entweder nur schlecht oder gar nicht mehr aufzulösen. Mehrere Aggregate können sich lose zu Agglomeraten zusammenfügen, wobei dieser Vorgang durch geeignete Dispergierung wieder rückgängig gemacht werden
20 kann.

Der mittlere maximale Aggregatdurchmesser wird durch Bildanalyse in Anlehnung an ASTM 3849-89 bestimmt. Dabei wird der maximale Durchmesser von ca. 1500 Aggregaten bestimmt und daraus das arithmetische Mittel berechnet.
25 Der maximale mittlere Durchmesser beschreibt die Struktur eines Aggregates genauer als der mittlere Durchmesser.

Der mittlere maximale Aggregatdurchmesser des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers kann bevorzugt einen Wert zwischen 50 und 300 nm und besonders bevorzugt einen Wert
30 zwischen 80 und 200 nm aufweisen. In diesen Bereichen weist die elektrische Leitfähigkeit und die Transparenz besonders günstige Werte auf.

Die Aggregate des erfindungsgemäßen Pulvers weisen bevorzugt eine weitestgehend anisotrope Struktur, definiert
35 über einen Formfaktor $F(\text{circle})$ von kleiner als 0,5, auf.

Die Größe $F(\text{circle})$ beschreibt die Abweichung eines Aggregates von einer idealen Kreisform. $F(\text{circle})$ ist gleich 1 für ein ideales kreisförmiges Objekt. Je kleiner der Wert, desto weiter ist die Struktur des Objektes von der idealen Kreisform entfernt. Die Definition des Parameters erfolgt in Anlehnung an ASTM 3849-89.

Der mittlere Primärteilchendurchmesser des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers, ebenfalls bestimmt aus der Bildanalyse in Anlehnung an ASTM 3849-89, kann vorteilhafterweise zwischen 5 und 30 nm liegen.

Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers, bestimmt nach DIN 66131, kann innerhalb weiter Grenzen, zwischen 5 und 100 m²/g variieren. Bevorzugt sind Werte zwischen 30 und 70 m²/g.

Auch der spezifische elektrische Widerstand des Zinkoxidpulvers kann über einen weiten Bereich variieren. Für Anwendungen in denen Zinkoxid als elektrisch leitfähiges Pulver eingesetzt wird, soll er nicht mehr als 10⁶ Ohm x cm aufweisen. Bevorzugterweise liegt er zwischen 10² und 10⁴ Ohm x cm, bei einer Pressdichte von 1,0 g/cm³.

Weiterhin kann die Transmission des Zinkoxidpulvers einen Wert von mehr als 70% aufweisen. Dies kann für Anwendungen wichtig sein, bei denen eine hohe Transparenz gefordert ist.

Der Anteil der Dotierkomponente im erfindungsgemäßen Zinkoxidpulver variiert zwischen 0,005 bis 15 Gew.-% Zinkoxidpulver. Bevorzugterweise kann die Dotierung zwischen 0,1 bis 6,0 Gew.-% liegen. Besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 Gew.-%.

Eine bevorzugte Dotierkomponente kann Aluminiumoxid sein. Eine weitere bevorzugte Dotierkomponente kann ein Gemisch aus Indiumoxid und Zinnoxid sein. Der Anteil an Indiumoxid liegt bevorzugterweise zwischen 90 und 99 Gew.-%, bezogen

auf die Summe von Indium- und Zinnoxid, jeweils gerechnet als Oxid.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen, dotierten

- 5 Zinkoxidpulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es in den vier aufeinanderfolgenden Zonen, Verdampfungszone, Nucleirungszone, Oxidationszone und Quenchzone, aus Zinkpulver und mindestens einem Dotierstoff erhalten wird,

- 10 - wobei in der Verdampfungszone Zinkpulver in einer Flamme aus Luft und/oder Sauerstoff und einem Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, verdampft wird, unter der Maßgabe, dass die Reaktionsparameter so gewählt sind, dass keine Oxidation des Zinks eintritt,

- 15 - und wobei in der Nucleirungszone, in die das heiße Reaktionsgemisch aus der Verdampfungszone, bestehend aus Zinkdampf, Wasserdampf als Reaktionsprodukt der Flammreaktion und gegebenenfalls überschüssigem Brenngas, gelangt, auf Temperaturen von 500 bis 900°C
20 abkühlt oder mittels eines Inertgases abgekühlt wird, und ein Aerosol, enthaltend mindestens einen Dotierstoff, in einer Menge zuführt, die dem gewünschten Anteil des Dotierstoffes im Zinkoxidpulver entspricht,

- und wobei in der Oxidationszone das Gemisch aus der
25 Nucleirungszone mit Luft und/oder Sauerstoff oxidiert wird,

- und wobei in der Quenchzone das Oxidationsgemisch durch Zugabe von Kühlgas auf Temperaturen von weniger als 400°C abgekühlt wird.

- 30 Das Aerosol kann aus wässerigen, alkoholischen und wässerig-alkoholischen Lösungen oder Suspensionen mit mindestens einem Dotierstoff erhalten werden.

Bei Verwendung mehrerer Dotierstoffe können die Aerosole gemeinsam oder getrennt erzeugt und in die Nucleirungszone

eingeleitet werden. Die Erzeugung der Aerosole kann zum Beispiel mittels einer Zweistoffdüse oder durch Ultraschallvernebelung erfolgen.

5 Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren auch so ausgeführt werden, dass der oder die Dotierstoffe, anstatt in Form von Aerosolen, in verdampfter Form der Nucleirungszone zugeführt werden. Dabei können die Dotierstoffe in dergleichen Art verdampft werden, wie Zinkpulver, also in einer Flamme aus Luft und/oder
10 Sauerstoff und einem Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, unter der Maßgabe, dass die Reaktionsparameter so gewählt sind, dass keine Oxidation des Dotierstoffes eintritt. Die Dotierstoffe können getrennt oder gemeinsam mit dem Zinkpulver verdampft werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgeführt werden, dass Luft und/oder Sauerstoff und das Brenngas an einer oder mehreren Stellen innerhalb der Verdampfungszone zugeführt werden. Ebenso kann Luft und/oder Sauerstoff und das Brenngas an einer oder mehreren Stellen innerhalb der
20 Oxidationszone zugeführt werden.

Die Abtrennung des Zinkoxidpulvers vom Gasstrom kann mittels Filter, Zyklon, Wäscher oder anderen geeigneten Abscheidern erfolgen.

25 Fig. 1a-c zeigen einen vereinfachten Verfahrensablauf. Es gilt:

A = Zinkpulver, A_v = Zinkdampf, A_{Nu} = Zinkpartikel in Nucleirungszone,

B = Dotierstoff, B_v = verdampfter Dotierstoff, B_{Nu} = Dotierstoff in Nucleirungszone, B_{Ae} = Dotierstoff in
30 Aerosol-Form

C = Wasser,

P = dotiertes Zinkoxidpulver,

a = Brenngas, b = Luft und/oder Sauerstoff, c = Inertgas (Kühlgas),

I_A = Verdampfung Zinkpulver, I_B = Verdampfung Dotierstoff, I_{A+B} = gemeinsame Verdampfung von Zinkpulver und

5 Dotierstoff, I_{Ae} = Überführung Dotierstoff in Aerosol

II = Nucleirung, III = Oxidation, IV = Quenchen.

Fig. 1a zeigt eine Variante, bei der das Zinkpulver verdampft und der Dotierstoff in Form eines Aerosols in die Nucleirungszone geleitet wird. Fig. 1b zeigt eine Variante,
10 bei der Zinkpulver und der Dotierstoff gemeinsam verdampft, Fig. 1c in der sie getrennt verdampft, und der Nucleirungszone zugeführt werden.

Bei der Verdampfung des Zinkpulvers und gegebenenfalls auch der Dotierstoffe kann ein Überschuss an Brenngas eingesetzt
15 werden, ausgedrückt in λ -Werten von 0,5 bis 0,99, bevorzugt von 0,8 bis 0,95.

Ferner kann es günstig sein, wenn die Temperatur in der Nucleirungszone zwischen 700°C und 800°C liegt.

Weitere variable Verfahrensparameter sind zum Beispiel die
20 Abkühlrate und die Verweilzeit in den einzelnen Verfahrensstufen.

Die Abkühlrate in der Nucleirungszone liegt bevorzugterweise zwischen 100 K/s und 10000 K/s, besonders bevorzugt sind Werte zwischen 2000 K/s und 3000 K/s. Die
25 Abkühlrate in der Quenchzone liegt bevorzugterweise zwischen 1000 K/s und 50000 K/s, besonders bevorzugt sind Werte zwischen 5000 K/s und 15000 K/s, liegt.

Die Verweilzeit in der Verdampfungszone liegt bevorzugterweise zwischen zwischen 0,1 s und 4 s, besonders
30 bevorzugt sind Werte zwischen 0,5 s und 2 s, liegt. Die Verweilzeit in der Nucleirungszone liegt bevorzugt zwischen 0,05 s und 1,00 s, besonders bevorzugt zwischen 0,1 s und 0,2 s. Die Verweilzeit in der Oxidationszone liegt bevorzugterweise zwischen 5 ms und 200 ms, besonders

bevorzugt sind Werte zwischen 10 ms und 30 ms, liegt. Die Verweilzeit in der Quenchzone liegt bevorzugterweise zwischen 0,05 s und 1,00 s, besonders bevorzugt sind Werte zwischen 0,1 s und 0,2 s, liegt.

- 5 Als Dotierstoffe können bevorzugt Halogenide, Nitrate, Alkyle, Alkoxide und/oder deren Gemische eingesetzt werden. Besonders bevorzugt können die Halogenide von Aluminium, Indium und Zinn eingesetzt werden.

- 10 Das erfindungsgemäße Zinkoxidpulver kann in elektrisch leitfähigen, gegebenenfalls transparenten Lacken und Beschichtungen, als Füllstoff oder in Sonnenschutzformulierungen eingesetzt werden.

- 15 Das erfindungsgemäße dotierte Zinkoxidpulver erhält seine Eigenschaften, wie zum Beispiel eine definierte Aggregatgröße, elektrische Leitfähigkeit, oder Transparenz durch das neue Herstellverfahren. Gegenüber dem Stand der Technik, der bei pyrogenen Verfahren stets von der Oxidation des Dampfes von Zink und Dotierstoff ausgeht, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Zinkdampf vor der
20 Oxidation unter den Siedepunkt des Zinkes abgekühlt. Dadurch kann es zu einer Nucleirung unter Bildung von Zinkkristalliten kommen. In diese Nucleirungszone wird der Dotierstoff zugegeben.

- 25 Der Mechanismus dieser Bildung und die Struktur der Kristallite ist nicht geklärt. Durch Variation der Prozessparameter, wie zum Beispiel Abkühlraten, Verweilzeiten und/oder Temperaturen können die Eigenschaften des Pulvers an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden.

Beispiele

Analysenverfahren

Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

- 5 Die TEM-Aufnahmen werden mit einem Hitachi TEM-Gerät, Typ H-75000-2 erhalten. Mittels CCD-Kamera des TEM-Gerätes und anschliessender Bildanalyse werden ca. 500 bis 600 Aggregate ausgewertet.

- 10 Die Größe $F(\text{shape})$ ist gleich dem Quotienten aus minimalem zu maximalem Aggregatdurchmesser. Die Größe $F(\text{circle})$ errechnet sich zu $F(\text{circle}) = 4\pi \times \text{mittlere Fläche} / 2(P)$, mit P = Umfang der Aggregate.

- 15 Die Größen $F(\text{shape})$ und $F(\text{circle})$ beschreiben die Abweichung eines Partikels von einer idealen Kreisform. $F(\text{shape})$ und $F(\text{circle})$ sind 1 für ein ideales kreisförmiges Objekt. Je kleiner der Wert, desto weiter ist die Struktur des Objektes von der idealen Kreisform entfernt.

Die Definition der Parameter erfolgt nach ASTM3849-89.

Transmission

- 20 Die Transmission der Pulver wird bestimmt in einer Dispersion, welche 1 Gew.-% Pulver und 99 Gew.-% Wasser enthält und zunächst mittels eines Dissolvers (2000 U/min, 5 min) und anschließend mittels eines Ultraschallfingers (Amplitude 80%, 4 min) dispergiert wird. 2,0 g der
25 Dispersion werden entnommen und mit Wasser auf 100 g ergänzt. Für diese Dispersion werden Transmission und Streulicht mit einem Turbidimeter (Gerät Fa. Hach, 2100AN Turbidimeter) bestimmt.

Spezifischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand der Pulver wird bei Raumtemperatur und 40% relativer Feuchte in Abhängigkeit von der Pressdichte ($0,0 - 1,6 \text{ g/cm}^3$) gemessen. Dazu wird
5 die Probe zwischen zwei bewegliche Elektroden gebracht und nach dem Anlegen eines Gleichstromes der Stromfluß ermittelt. Dann wird die Dichte des Pulvers durch Verringerung des Elektrodenabstandes schrittweise erhöht und der Widerstand erneut gemessen. Die Messung erfolgt in
10 Anlehnung an DIN IEC 93.

Beispiel 1

Zinkpulver (1000 g/h , Partikelgröße $\leq 5 \mu\text{m}$) wird mittels eines Stickstoffstromes ($2,5 \text{ m}^3/\text{h}$) in eine Verdampfungszone
15 überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: $4,78 \text{ m}^3/\text{h}$, Luft: $10,30 \text{ m}^3/\text{h}$, $\lambda = 0,9$) brennt. Dabei wird das Zinkpulver verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser wird anschließend durch Zudosieren von $2 \text{ m}^3/\text{h}$ Stickstoff auf
20 eine Temperatur von 850°C abgekühlt und 300 g/h einer 10 gewichtsprozentigen, wässrigen Aluminiumchloridlösung ($\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$) in Form eines Aerosols zugeführt. Anschliessend werden $3 \text{ m}^3/\text{h}$ Oxidationsluft und $20 \text{ m}^3/\text{h}$ Quenchgas zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf
25 Werte von ca. 530°C zurückgeht. Das dotierte Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

Beispiel 2

Zinkpulver (1000 g/h , Partikelgröße $\leq 5 \mu\text{m}$) wird mittels
30 eines Stickstoffstromes ($2,5 \text{ m}^3/\text{h}$) in eine Verdampfungszone überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: $4,53 \text{ m}^3/\text{h}$, Luft: $9,68 \text{ m}^3/\text{h}$, $\lambda = 0,9$) brennt. Dabei wird das Zinkpulver verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser wird

anschließend durch Zudosieren von 2 m³/h Stickstoff auf eine Temperatur von 870°C abgekühlt und 350 g/h einer 5 gewichtsprozentigen, wässerigen Indium(III)chloridlösung (InCl₃ x 4 H₂O) in Form eines Aerosols zugeführt.

- 5 Anschliessend werden 3 m³/h Oxidationsluft und 20 m³/h Quenchgas zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf Werte von ca. 680°C zurückgeht. Das dotierte Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

10 Beispiel 3

- Zinkpulver (950 g/h, Partikelgröße ≤5 µm) wird mittels eines Stickstoffstromes (2,5 m³/h) in eine Verdampfungszone überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: 4,53 m³/h, Luft: 9,68 m³/h, lambda = 0,9) brennt. Dabei
- 15 wird das Zinkpulver verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser wird anschließend durch Zudosieren von 2,5 m³/h Stickstoff auf eine Temperatur von 880°C abgekühlt und 320 g/h einer 6 gewichtsprozentigen, wässerigen Lösung eines 95:5 Gemisches
- 20 (bezogen auf die jeweiligen Oxide) aus Indium(III)chlorid (InCl₃ x 4 H₂O) und Zinntetrachlorid (SnCl₄) in Form eines Aerosols zugeführt. Anschliessend werden 3 m³/h Oxidationsluft und 20 m³/h Quenchgas zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf Werte von ca. 650°C zurückgeht. Das
- 25 dotierte Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

- Zinkpulver (200 g/h, Partikelgröße ≤5 µm) und 14,3 g/h
- 30 Aluminiumchlorid werden mittels eines Stickstoffstromes (1,5 m³/h) in eine Verdampfungszone überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: 5 m³/h, Luft: 23 m³/h, lambda = 1,93) brennt, verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Dotierstoff, Wasserstoff,
- 35 Stickstoff und Wasser wird anschließend durch Zudosieren

von 1,5 m³/h Stickstoff auf eine Temperatur von 990°C abgekühlt. Anschliessend werden 5 m³/h Oxidationsluft und 15 m³/h Quenchgas zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf Werte von ca. 440°C zurückgeht. Das dotierte
5 Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

10 Zinkpulver (300 g/h, Partikelgröße $\leq 5 \mu\text{m}$) wird mittels eines Stickstoffstromes (1,5 m³/h) in eine Verdampfungszone überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff:
4,6 m³/h, Luft: 9,0 m³/h, $\lambda = 0,84$) brennt. Dabei wird das Zinkpulver verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-
15 Dampf, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser wird anschließend durch Zudosieren von 1,5 m³/h Stickstoff auf eine
Temperatur von 870°C abgekühlt. Anschliessend werden 4 m³/h Oxidationsluft und 30 m³/h Quenchgas zugegeben, wobei die
Reaktionstemperatur auf Werte von ca. 300°C zurückgeht. Das dotierte Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom
20 abgetrennt.

Die Prozessparameter der Versuche sind in Tabelle 1, die Produkteigenschaften der erhaltenen Pulver sind in Tabelle 2 dargestellt.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pulver der Beispiele 1 und 3 zeigen einen mittleren, maximalen Aggregatdurchmesser von ca. 110 bis 150 nm. Es resultieren sehr gute Werte für Transmission und spezifischen Widerstand. Das Pulver aus dem
30 Vergleichsbeispiel 4, bei dem die Oxidation oberhalb der Siedetemperatur des Zinkpulvers stattfindet, zeigt einen mittleren, maximalen Aggregatdurchmesser von deutlich mehr als 300 nm. Die resultierenden Werte für Transmission und spezifischem widerstand liegen deutlich über denen der
35 erfindungsgemäßen Pulver der Beispiele 1 bis 3. In Beispiel 5 ist die Herstellung eines undotierten Zinkoxidpulvers

beschrieben, welches durch Oxidation unterhalb der Siedetemperatur von Zink erhalten wird. Dieses zeigt eine den erfindungsgemäßen Pulvern vergleichbare Transmission, jedoch einen deutlich höheren spezifischen Widerstand.

Tabelle 1: Prozessparameter

Verdampfung	Zink	g/h	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
	Stickstoff	m ³ /h	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5
	Wasserstoff	m ³ /h	4,78	4,53	4,53	5	4,6
	Luft	m ³ /h	10,3	9,68	9,68	23	9,0
	Lambda		0,9	0,9	0,9	1,93	0,84
Nucleierung	Dotierstoff			InCl ₃ x4H ₂ O	InCl ₃ x4H ₂ O + SnCl ₄ ⁽²⁾	AlCl ₃ x6H ₂ O	-
	Menge Dotierstoff	g/h	300g/h (10% Lsg.)	350g/h (5% Lsg.)	320g/h (6% Lsg.)	-	-
	Kühlgas	m ³ /h	2	2	2,5	1,5	1,5
	Temperatur	°C	850	870	880	990	870
Oxidation	Oxidationsluft	m ³ /h	3	3	3	5	4
Quenchen	Quenchgas	m ³ /h	20	20	20	15	30
	Temperatur	°C	ca. 530	ca. 680	ca. 650	ca. 440	ca. 296

(1) Zink (200 g/h) und Aluminiumchlorid (14,3 g/h) werden gemeinsam verdampft; (2) Anteil: 95:5 (bezogen auf Oxide;

Tabelle 2: Produkteigenschaften

Dotierung		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
		Aluminium-oxid	Indium-oxid	Indiumoxid/ Zinnoxid	Aluminium-oxid	-
Anteil Dotierung	Gew.-%	2,0	2,6	2,8/0,15	3,0	-
Mittlerer maximaler Aggregatdurchmesser	nm	109	145	130	1374	133
Formfaktor F(circle)		0,41	0,41	0,41	n.b. ⁽¹⁾	0,32
Formfaktor F(shape)		0,64	0,63	0,62	n.b.	0,61
Mittl. Aggregatfläche	nm ²	4734	8666	7243	n.b.	n.b.
Mittl. Primärpartikeldurchmesser	nm	23	20	19	n.b.	n.b.
BET-Oberfläche	m ² /g	20	23	25	8,3	20
Spezifischer Widerstand	$\Omega \times \text{cm}$	10 ²	10 ⁵	10 ³	4,3 x 10 ⁹	10 ⁸
Transmission	%	71,2	83,8	83,8	n.b.	72,7

(1) n.b. = nicht bestimmt;

Patentansprüche

1. Pyrogen hergestelltes, dotiertes Zinkoxidpulver, wobei die Dotierkomponente mindestens ein Oxid aus der Gruppe der Elemente Aluminium, Gallium, Indium, Germanium,
5 Zinn, Silicium umfasst, dadurch gekennzeichnet dass das dotierte Zinkoxidpulver in Form von Aggregaten mit einem mittleren maximalen Durchmesser von 30 bis 300 nm vorliegt, und die Dotierkomponente einen Anteil von 0,005 bis 15 Gew.-% aufweist.
- 10 2. Zinkoxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere maximale Aggregatdurchmesser einen Wert bevorzugt zwischen 50 und 400 nm, besonders bevorzugt zwischen 80 und 200 nm, aufweist.
- 15 3. Zinkoxidpulver nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aggregate eine weitestgehend anisotrope Struktur, definiert über einen Formfaktor $F(\text{circle})$ von kleiner als 0,5 aufweisen.
- 20 4. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Primärteilchendurchmesser zwischen 5 und 30 nm liegt.
5. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche zwischen 5 und 100 m²/g liegt.
- 25 6. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen spezifischen Widerstand von nicht mehr als 10^5 Ohm x cm aufweist.
7. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Transmission von mindestens 70% aufweist.
- 30 8. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Dotierkomponente bevorzugt 0,2 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

9. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierkomponente Aluminiumoxid ist.

5 10. Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierkomponente ein Gemisch aus Indiumoxid und Zinnoxid ist.

10 11. Verfahren zur Herstellung des Zinkoxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es in vier aufeinanderfolgenden Zonen, Verdampfungszone, Nucleirungszone, Oxidationszone und Quenchzone, aus Zinkpulver und mindestens einem Dotierstoff erhalten wird,

15 wobei in der Verdampfungszone Zinkpulver in einer Flamme aus Luft und/oder Sauerstoff und einem Brenngas verdampft wird, unter der Maßgabe, dass die Reaktionsparameter so gewählt sind, dass keine Oxidation des Zinks eintritt,

20 und wobei in der Nucleirungszone, in die das heiße Reaktionsgemisch aus der Verdampfungszone, bestehend aus Zinkdampf, Wasserdampf als Reaktionsprodukt der Flammreaktion und gegebenenfalls überschüssigem Brenngas, gelangt, auf Temperaturen von 500 bis 900°C abkühlt oder mittels eines Inertgases abgekühlt wird, und ein Aerosol, enthaltend mindestens einen
25 Dotierstoff, in einer Menge zuführt, die dem gewünschten Anteil des Dotierstoffes im Zinkoxidpulver entspricht,

und wobei in der Oxidationszone das Gemisch aus der Nucleirungszone mit Luft und/oder Sauerstoff oxidiert wird,

30 und wobei in der Quenchzone das Oxidationsgemisch durch Zugabe von Kühlgas auf Temperaturen von weniger als 400°C abgekühlt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Dotierstoff, anstelle eines

Aerosols in verdampfter Form der Nucleirungszone zugeführt wird.

- 5 13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verdampfung von Zinkpulver und Dotierstoffen ein Überschuss an Brenngas, ausgedrückt in λ -Werten von 0,5 bis 0,99, eingesetzt wird.
- 10 14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Nucleirungszone bevorzugt zwischen 700°C und 800°C liegt.
- 15 15. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlrate in der Nucleirungszone bevorzugt zwischen 100 K/s und 10000 K/s und in der Quenchzone bevorzugt zwischen 1000 K/s und 50000 K/s liegt.
- 20 16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in der Verdampfungszone bevorzugt zwischen 0,1 s und 4 s, in der Nucleirungszone bevorzugt zwischen 0,05 s und 1,00 s, in der Quenchzone bevorzugt zwischen 0,05 s und 1,00 s, in der Oxidationszone bevorzugt zwischen 5 ms und 200 ms, liegt.
- 25 17. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotierstoffe Halogenide, Nitrate, Alkyle, Alkoxide und/oder deren Gemische eingesetzt werden.
- 30 18. Verwendung des Zinkoxidpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 10 in elektrisch leitfähigen, gegebenenfalls transparenten Lacken und Beschichtungen, als Füllstoff, in Sonnenschutzformulierungen.

Zusammenfassung

Dotiertes Zinkoxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

- 5 Pyrogen hergestelltes, dotiertes Zinkoxidpulver, wobei die Dotierungskomponente mindestens ein Oxid aus der Gruppe Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Zinn umfasst und einen Anteil von 0,005 bis 15 Gew.-% im dotierten Zinkoxidpulver aufweist und wobei das dotierte
- 10 Zinkoxidpulver in Form von Aggregaten von Primärpartikeln mit einem mittleren maximalen Durchmesser von 30 bis 400 nm vorliegt. Es wird hergestellt durch Oxidation aus Zinkpulver und mindestens einem Dotierstoff, wobei die Verfahrenszonen Verdampfung, Nucleirung, Oxidation und
- 15 Quenchen durchlaufen werden und der Dotierstoff in der Nucleirungszone, in der die Temperatur unterhalb der Siedetemperatur von Zink ist, zudosiert wird. Das dotierte Zinkoxidpulver kann in elektrisch leitfähigen Lacken und Beschichtungen eingesetzt werden.

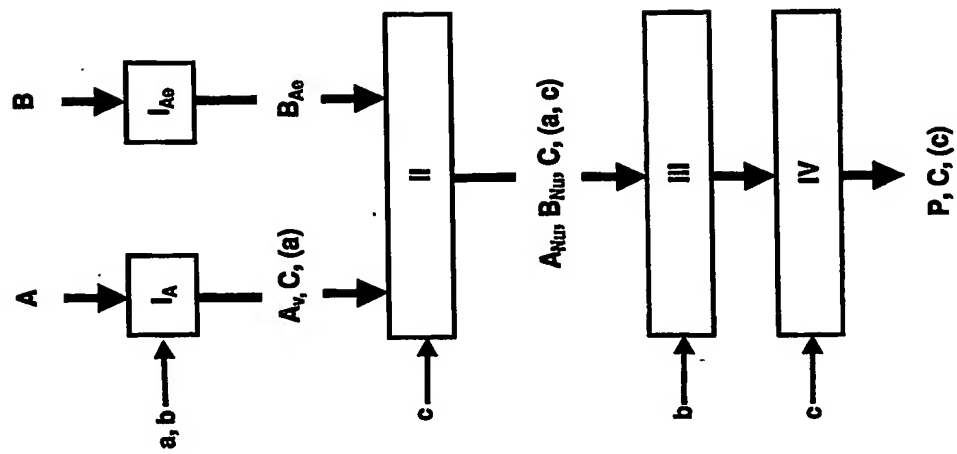


Fig. 1a

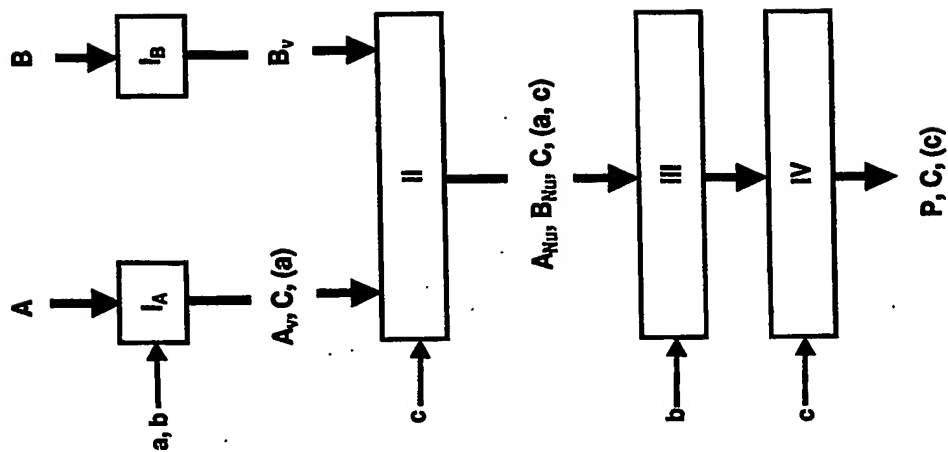


Fig. 1b